

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/042278 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 63/78**,
B01J 10/00, 19/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12564

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 419.2 12. November 2001 (12.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **INVENTA-FISCHER GMBH & CO. KG** [DE/DE];
Holzhauser Strasse 157-159, 13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHULZ VAN EN-
DERT, Eike** [DE/DE]; Olafstr. 85, 13467 Berlin (DE).
HAGEN, Rainer [DE/DE]; Stolzingstrasse 64, 13465

Berlin (DE). **HILLE, Thomas** [DE/DE]; Dohlenstrasse
10, 13505 Berlin (DE). **ATLAS, Christian** [DE/DE];
Alt-Reinickendorf 13a, 13407 Berlin (DE). **THIELE,
Ulrich** [DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 2, 63486
Bruchköbel (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, IN, JP, KR,
MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR POLYESTER AND DEVICE FOR
CARRYING OUT THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON HOCHMOLEKULAREM POLYESTER
SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing high-molecular polyester such as polyethylene terephthalate (PET),
polybutylene terephthalate (PBT), polynaphthalene terephthalate (PEN), polytrimethylene terephthalate (PTT) and/or polyester of
other dicarboxylic acids and diols, including the copolymers of the same. The invention also relates to a device for carrying out said
method, the device being a single-stage tower reactor by which means a method involving only two reactors is carried out for the
entire process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyester wie z.B. Polyethylen-
terephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polynaphthalenterephthalat (PEN), Polytrimethylenterephthalat (PTT) und/oder
Polyester anderer Dicarbonsäuren und Diole einschliesslich ihrer Copolymere. Ebenso betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur
Durchführung dieses Verfahrens. Bei dieser handelt es sich um einen einstufigen Turmreaktor mit dem ein Verfahren, bestehend aus
nur zwei Reaktoren, für den Gesamtprozess zur Verfügung gestellt wird.



WO 03/042278 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
hochmolekularem Polyester sowie Vorrichtung zur
Durchführung des Verfahrens

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
hochmolekularer Polyester wie z.B. Polyethylen-
terphthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Po-
lynaphthalentherephthalat (PEN), Polytrimethylen-
terephthalat (PTT) und/oder Polyester anderer Dicar-
10 bonsäuren und Diole einschließlich ihrer Copolymere.
Ebenso betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur
Durchführung dieses Verfahrens. Bei dieser handelt es
sich um einen einstufigen Turmreaktor mit dem ein
Verfahren, bestehend aus nur zwei Reaktoren, für den
15 Gesamtprozeß zur Verfügung gestellt wird.

Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur kontinu-
ierlichen Herstellung von Polyestern bekannt, bei de-
nen mehrstufige Reaktorsysteme verwendet werden, die
20 aus drei bis fünf verschiedenen miteinander verbunde-

nen Reaktionskesseln bestehen. Bei diesen Verfahren wird die Polyesterbildung in mehreren Reaktionsstufen, die zumeist als Rührkessel ausgebildet sind, durchgeführt, die räumlich voneinander getrennt ab-
5 laufen: Die Veresterung, die Umesterung, die Vorkondensation, die Polykondensation und die Polyveresterung. Die Reaktionsbedingungen für die Veresterung liegen dabei bei Temperaturen zwischen 200 und 280 °C und Drücken zwischen 0 und 4 bar, während die Bedin-
10 gungen für die Umesterung üblicherweise bei atmosphärischen Drücken sowie bei Temperaturen zwischen 150 und 240 °C, in Abhängigkeit von den Ausgangssubstanzen, besonders von den Diolen, liegen. Für die Verfahren sind niedrige Temperaturen und niedrige Drücke
15 erstrebenswert, um ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

So ist aus der DE 35 44 551 A1 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylen-
20 thylentheraphthalat bekannt, bei dem das Verfahren unter atmosphärischem Druck durchgeführt wird.

Bei allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist es wichtig, folgende Bedingungen zu erfüllen:

- 25
- I) Geeignete Prozeßführung und Ausbildung der Vorrichtungen zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen.
 - 30 II) Schnellstmögliche Entfernung der Nebenprodukte wie z.B. Wasser, Methanol, THF und Acetaldehyd, wodurch das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschoben wird und die Hauptreaktion dadurch vorrangig abläuft.
- 35

III) Schonende Behandlung, d.h. kurze Verweilzeit bei minimaler Reaktionstemperatur.

5 IV) Optimal abgestimmte Druckreduzierung bzw. Temperaturerhöhung um den größtmöglichen Fortschritt der Ver-/Umesterung sowie der Polykondensation/Polyveresterung zu erreichen.

10 V) Hohe Oberflächenbildung zur Verbesserung der Reaktionskinetik.

15 Diese Aufgaben können durch mehrere hintereinander geschaltete Rührreaktoren, die nach dem Stand der Technik für diese Prozesse üblicherweise verwendet werden, nur unzureichend erfüllt werden. Dadurch kann z.B. die Qualität des Produktes oder die Menge an unerwünschten Nebenprodukten sowie die Ausbeute negativ beeinflusst werden, wodurch neben weiteren Nachteilen, wie Energieverbrauch, Wartungsanforderungen und Investitionsaufwand, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt wird.

25 Ausgehend von diesen Nachteilen des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyestern unter Verwendung eines einzigen, integrierten Reaktors bereitzustellen, das die Anforderungen I bis V erfüllt.

30 Diese Aufgabe wird durch das gattungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch die gattungsgemäße Vorrichtung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 18 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

35

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polyester bereitgestellt, basierend auf der Veresterung von Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter simultaner Bildung eines Vorpolymers und dessen Polykondensation zum hochmolekularen Polyester. Folgende Schritte kennzeichnen dabei den Verfahrensablauf:

- 5
- 10 a1) Eine Paste und/oder eine Aufschlämmung der Dicarbonsäuren und des Diols wird hergestellt, wobei ein Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäure von 0,8 bis 1,8 eingehalten wird. Gleichzeitig wird die Temperatur zwischen 20 und 90 °C und
- 15 der Druck zwischen 0,1 und 1 bar gehalten.
- a2) Alternativ zu a1) kann ein Dicarbonsäureester aufgeschmolzen und mit dem Diol in einem Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäureester von 1,2
- 20 bis 1,8 bei einer Temperatur von 145 bis 165 °C gemischt werden.
- b) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden kontinuierlich einem Turmreaktor zugeführt. Im Turmreaktor erfolgt dann kontinuierlich, simultan und unterbrechungslos die Veresterung bzw. Umesterung bis zur Vorkondensation, wobei folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden:
- 25
- 30 b1) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden einer Temperaturbehandlung bei 170 bis 270 °C und Drücken von 0,3 bis 3 bar unterzogen. Gleichzeitig wird eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt, während die Reaktionsdämpfe
- 35 in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

- 5 b2) Das aus b1) erhaltene Produkt wird kontinuierlich in eine Rohrstrecke überführt und der Druck wird dabei zwischen 1 und 10 bar, die Temperatur zwischen 200 und 280 °C gehalten. In diesem Reaktionsschritt werden gleichzeitig 0,03 bis 0,3 mol Diol zugeführt.
- 10 b3) Das Produkt aus b2) wird kontinuierlich in eine dritte Zone überführt, wobei ein reduzierter Druck von 0,1 bis 2 bar und eine Temperatur zwischen 230 bis 280 °C eingehalten wird. In diese dritte Stufe werden 0,02 bis 0,2 mol Diol und
- 15 eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt.
- 20 b4) Das Produkt aus b3) wird einer weiteren Reaktion unterzogen, wobei der Druck zwischen 0,01 und 0,1 bar sowie die Temperatur zwischen 240 bis 280 °C gehalten wird.
- 25 b5) Das Reaktionsprodukt Wasser aus der Veresterung bzw. Methanol aus der Umesterung, die Nebenprodukte sowie überschüssiges Diol aus den Reaktionsschritten b1) und b3) bis b5) werden entfernt und das Diol nach Reinigung den einzelnen Prozeßstufen wieder zugeführt.
- 30 c1) Das aus b4) erhaltene Vorpolymer wird in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen zwischen 240 und 290 °C sowie Drücken zwischen 0,0002 bis 0,003 bar kontinuierlich zum Polymer weiterverarbeitet.
- 35 c2) Alternativ zu c1) ist es auch möglich, das erhaltene Vorpolymer einzufrieren, zu Pellets zu

verarbeiten und einer Nachkondensation in fester Phase bei Temperaturen zwischen 160 und 230 °C unter Inertgas zu unterziehen.

- 5 Das neue Verfahren erlaubt den parallelen, unterbrechungslosen Ablauf der Um-/Veresterung sowie der Vor-
- 10 kondensation von Dicarbonsäuren und deren Estern mit Diolen in einem einzigen Turmreaktor. Dadurch wird erstmals die mechanische und verfahrenstechnische Integration mehrerer Prozeßstufen für die Polyestersynthese ermöglicht.
- 15 Bevorzugt werden die in der Stufe b1) entstandenen gasförmigen Nebenprodukte und das überschüssige Diol mittels eines Hydrozyklons im „statu nascendi“ abgetrennt. Zusätzlich kann zur Unterstützung dieser Abtrennung durch den Boden ein Inertgas und/oder ein Prozeßgas geleitet werden. Der schnellen Abtrennung von leichter siedenden Reaktionsgasen kommt eine hohe
- 20 Bedeutung zu in Hinsicht auf die Minimalisierung der Bildung von Nebenprodukten durch Auto- und Säurekatalyse. Der Gehalt an Nebenprodukten in der Reaktionsmasse wird aufgrund der Partialdrücke dieser Produkte vom anliegenden Reaktionsdruck und den vorhandenen
- 25 statischen Produkthöhen bestimmt: Je höher der Gesamtdruck, um so höher die Nebenproduktbildung. Die Ausbildung als Hydrozyklon mit außen liegendem Wärmetauscher ist deshalb auf Grund der sich einstellenden Thermosyphon-Umwälzung entscheidend für eine kurze
- 30 Verweilzeit der Nebenprodukte in der Reaktionsmasse bei ansteigender statischer Produkthöhe und weil für eine sofortige effektive Entgasung im Hydrozyklon und im Wärmetauscher gesorgt ist.
- 35 Bei der Durchführung einer Veresterung wird in Schritt b1) bevorzugt eine Temperatur zwischen 200

und 270 °C sowie ein Druck zwischen 0,3 und 3 bar
eingehalten. Wird dagegen eine Umesterung durchge-
führt, so wird Schritt b1) bei einer Temperatur zwi-
schen 170 und 200 °C sowie bei einem Druck zwischen
5 0,3 bis 1 bar durchgeführt.

Im Schritt b2) wird bei Durchführung einer Vereste-
rung der Druck bevorzugt zwischen 2 und 6 bar die
Verweilzeit zwischen 1 und 5 min sowie die Temperatur
10 bevorzugt zwischen 220 und 280 °C und besonders be-
vorzugt zwischen 230 bis 250 °C gehalten. Wird dage-
gen eine Umesterung durchgeführt, so wird der Druck
in der Stufe b2) bevorzugt im Bereich zwischen 2 und
5 bar, die Verweilzeit zwischen 1 und 4 min sowie die
15 Temperatur im Bereich zwischen 200 und 240 °C, beson-
ders bevorzugt zwischen 210 bis 230 °C gehalten.

In einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens
wird in der Stufe b3) das aus der Stufe b2) kontinu-
20 ierlich zugeführte Reaktionsprodukt über eine Fall-
stromkaskade geführt, wobei sich ein um 20 bis
60 mbar fallender Druck und eine um 5 bis 20 °C stei-
gende Temperatur je Schale einstellt. Bei der Vere-
sterung entsteht dabei ein Vorkondensat mit 5 bis 20
25 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz zwischen 97
und 99,5 %. Bei der Umesterung liegt der Umsatz dage-
gen zwischen 98,5 und 99,8 %.

Bevorzugt wird zum normalen Prozeßgas zusätzlich ein
30 trockenes Inertgas und/oder überhitztes Prozeßgas in
mindestens die erste Schale unter die Reaktions-
massenoberflächen geführt. Hierdurch wird die Abtren-
nung der Nebenprodukte durch "Schleppeffekt", d.h.
Sättigung der Gase, unterstützt. Gleichzeitig wird
35 die innere Durchmischung der Reaktionsmasse erzielt.

Die Verweilzeit in den einzelnen Schalen liegt bevorzugt in einem Bereich zwischen 5 und 15 min.

5 In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens erfolgt die Produktzufuhr in den Schalen zentral. Dabei läuft das Produkt am Außenrand der Schalen gleichmäßig verteilt über die Außenwand ab, welches der beschleunigten Entgasung dient, und wird anschließend wieder zentral zusammengeführt.

10 Der Schritt b4) ist als Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet und wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 245 und 270 °C und einer Verweilzeit zwischen 4 und 30 min, sowie einem Druck zwischen
15 0,01 und 0,05 bar durchgeführt. Dabei entsteht ein Vorkondensat mit 10 bis 40 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz von 99,8 %.

20 Das Reaktionsprodukt wird nach Verlassen einer oder mehrerer Fallfilmzone(n) bevorzugt durch einen beheizten Konus zusammengeführt, wobei in seinem zentralen Bereich mittels Spoiler eine Gas-Flüssigtrennung vorgenommen wird.

25 Bevorzugt setzt man als Diol 1,4-Butandiol, Ethandiol oder Propandiol ein. Auch für Cyclohexandimethanol ist das Verfahren geeignet. Als Dicarbonsäure kommt bevorzugt Terephthalsäure zum Einsatz. Bei der Ume-
30 stering wird als Dicarbonsäureester bevorzugt Dimethylterephthalat (DMT) verwendet. Als Katalysatoren kommen bevorzugt die bekannten Zinn-, Antimon-, Germanium-, Mangan-, Calcium- und/oder Titanmetalle
etc., insbesondere als deren organische Verbindungen, zum Einsatz. Die Katalysatoren können auch in einer
35 porösen Trägersubstanz untergebracht sein um eine gezielte Wirkung zu entfalten.

Erfindungsgemäß wird ebenso eine Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt, die mindestens einen Rührapparat, Reaktionszonen für die gleichzeitige Veresterung oder Umesterung und Vorkondensation ebenso wie mindestens einen Polykondensationsreaktor für Fest- und/oder Flüssigphase aufweist. Die einzelnen Reaktionszonen sind dabei in einem Turmreaktor vereinigt und mindestens mit einem Reaktor für die Polykondensation verbunden.

Der Turmreaktor ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Im unteren Drittel ist der Turmreaktor in Form eines Hydrozyklons mit anhängendem Wärmetauscher ausgebildet und weist eine Zuführung für die Paste, die Aufschlammung und/oder das flüssige Rohstoffgemisch auf. Der Hydrozyklon ist über eine Druckleitung mit der Kopfseite des Turmreaktors verbunden. Dabei ist die Kopfseite des Turmreaktors im oberen Drittel in Form einer Fallstromkaskade ausgebildet. Diese Kaskade ist über ein geeignetes Zulaufrohr mit dem mittleren Teil des Turmreaktors verbunden, der in Form einer ein- oder mehrstufigen Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet ist.

Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Brüdenstutzen auf und ist im unteren Teil des Turmreaktors mit einem Wärmeaustauscher verbunden. Dadurch wird es ermöglicht, das Produkt in natürlichem oder erzwungenem Kreislauf über den Wärmetauscher in den Hydrozyklon zu führen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung weist der Wärmeaustauscher einen separaten Gaskamin auf, der in einen oberen Teil des Zyklons führt.

Bevorzugt weist die Kaskade mindestens zwei, besonders bevorzugt vier Schalen auf. Dabei kann in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat zur Unterstützung der Eingabe von Diol oder Additiven integriert sein.

Die Druckleitung ist bevorzugt als Doppelmantelleitung ausgebildet, die sich im Inneren der ersten Kopfkaskade als Heizwendel fortsetzt.

Die Druckleitung kann dabei mit einer Volumenförderpumpe und statischen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet sein.

Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Inertgaseintritt mit geeignetem Gasverteiler in seinem konischen Bereich auf.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung besitzt eine der Kopfschalen im Brüdenbereich ebenfalls einen Inertgaseintritt. Die Reaktionsgase und/oder Fremdgase werden bevorzugt von Reaktionszone zu Reaktionszone im Gleichstrom mittels abgetauchter Zuführung durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet.

Bevorzugt weist die Vorentspannungszone zur Fallfilmzone ebenfalls die Form eines Hydrozyklons auf, der den Flash-Effekt unterstützt und für angemessene Trennung der Flüssig-/Gasphasen sorgt.

Die Zuführung des Produktes aus der Vorentspannungszone zur Fallfilmzone erfolgt durch geeignete Gestaltung des Ablaufes daraus im konzentrischen Außenbereich der Fallfilmzonen und das Produkt wird über Gassen im Rohrfeld gleichmäßig verteilt.

5 Ebenso ist es bevorzugt, daß die Fallfilmzone mindestens ein Rohrfeld aufweist. Jedem Rohr des Rohrfeldes ist dabei ein Einlaufzylinder zugeordnet, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseite sicherstellt, wobei dieser mit überlappenden, nicht-axialen
10 Schlitzten am Umfang ausgestattet ist, aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt, wobei die
15 Schlitzte so ausgebildet sind, daß Viskositätsunterschiede nur vernachlässigbare Änderungen der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.

20 Ebenso ist es bevorzugt, daß die Länge der Fallfilmrohre so bemessen ist, daß eine totale Benetzung erfolgt.

25 Bevorzugt wird der Durchmesser der Fallfilmrohre größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase ausgewählt. Die Reaktionsbrüden sind dabei im Gleichstrom mit dem abwärts fließenden Produkt geführt.

30 Das Fallfilm-Rohrfeld kann vorzugsweise auch zur Wärmeübertragung genutzt werden.

35 Bevorzugt ist der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung mit organischen Heizmedien in Dampfform ausgerüstet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung sind sämtliche Wärmetauschnflächen in den einzelnen Zonen für flüssige Wärmeträger zur prozeßrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet.

Anhand der folgenden Figuren und des Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden.

den, ohne diesen auf diese Ausführungen einzuschränken.

Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Turmreaktors (1). Eine Aufschlammung der Dicarbonsäure mit dem Diol oder der geschmolzene Dicarbonsäureester und das Diol werden im unteren Bereich eines am Turmreaktor hängenden Wärmetauschers (5) unter Druck in die Reaktionsmasse eingespritzt, wobei es durch geeignete Ausführung des Einspritzstutzens (3) zu einer optimalen Durchmischung mit dem im Unterteil befindlichen, siedenden Reaktionsprodukt kommt. Hier kann auch ein Katalysator, der für einige Polyesterreaktionen vorteilhaft ist, eingespeist werden. Der Wärmetauscher sorgt für die Aufwärmung des Gemisches auf Reaktions-siedetemperatur. Das siedende Reaktionsgemisch gelangt über eine kurze Verbindungsleitung, die tangential in einen Hydrozyklon (2) mündet zur weiteren Reaktion. Zur schnellen Reaktionsgasabfuhr aus der Reaktionsmasse wird der Hauptteil dieser Gase über eine gesonderte Leitung, einen Dampfkamin (6), aus dem Wärmetauscher in den Gasraum des Zyklones geleitet.

Im Hydrozyklon (2) findet eine weitere Entgasung bei Fortsetzung der Reaktion statt. Das reagierte Produkt gelangt über eine kurze Verbindungsleitung am Fuß des Zyklons in den Wärmetauscher (5) zurück, so daß ein natürlicher Umlauf entsteht. Das gesamte Reaktionsgas wird oberhalb der Reaktionsmasse aus dem Dampfraum des Hydrozyklons (2) abgeführt.

Bei besonders empfindlichen Produkten, wie z.B. bei der Herstellung von PBT, entsteht durch Zyklisierung von Butandiol das unerwünschte Tetrahydrofuran (THF). Die Bildung wird durch Präsenz von Wasser, das beispielsweise bei der Veresterung entsteht, verstärkt.

Vorteilhaft kann in diesem Falle im unteren Bereich des Zyklones ein vorgewärmtes, ungesättigtes Schleppgas oder überhitzter Prozeßbrüden eingeleitet werden, wodurch die Entfernung von, insbesondere Wasser, Methanol, Acetaldehyd oder Tetrahydrofuran aus der Reaktionsmasse beschleunigt wird.

Ein Teilstrom des entgasten Reaktionsproduktes wird aus der unteren Verbindungsleitung entnommen und mittels einem druckaufbauenden Volumenförderer in eine beheizte Druckleitung (4) gepumpt. Die Druckleitung (4) ist am Pumpenaustritt mit einer Dosierleitung für Diol ausgestattet, das über statische Mischelemente mit der Reaktionsmasse innig vermischt wird. Je nach Produkt kann hier ein Druck von bis zu 10 bar über ein Druckhalteventil eingestellt worden. Alternativ kann die Durchmischung und der Druck auch durch eine spezielle Mischpumpe erzeugt werden.

Durch die Einbringung des Diols unter Druck wird eine spontane Umsetzung mit den Carboxyl- oder Methoxygruppen eingeleitet, die im Zeitbereich von 1 bis 5 Minuten abläuft und nach Entspannung auf atmosphärischen bzw. unteratmosphärischen Druck beendet ist. Die Reaktionszeit wird dadurch eingestellt, daß ein Teil der Druckleitung in Form einer Heizwendel in der obersten Reaktionszone des Turmreaktors angeordnet ist. Der Doppelmantel sorgt dafür, daß die durch Entspannung abgekühlte Reaktionsmasse wieder auf Reaktionstemperatur gebracht wird.

Die entspannte Reaktionsmasse wird nun durch eine Fallstromkaskade (7) geleitet, die aus mindestens 2 vorzugsweise 4 bis 5 mit Heizwendeln bestückten Reaktionsschalen besteht, in die das Produkt zentrisch und unter der Oberfläche abgetaucht einläuft. Das Re-

aktionsgas wird hingegen getrennt aus der jeweils darüberliegenden Schale, mittels ebenfalls abgetauchten Rohren durch die Reaktionsmasse geleitet. Hieraus ergibt sich ein Differenzdruck, der sich vorzugsweise als Druckerniedrigung von Schale zu Schale von oben nach unten auswirkt.

Das Produkt aus der zweiten bis x-ten Schale läuft jeweils an der äußeren Wandung, die als zusätzliche Ausdampffläche wirkt, jeder Schale in einen konisch geformten Sammler, dessen Ablauf sich zentrisch am tiefsten Punkt des Konus befindet. Im Sammler befinden sich auch die Tauchrohre, die das Reaktionsgas in die nächste Schale einleiten. Die Schalen werden vorzugsweise für eine Verweilzeit von 5 bis 10 min ausgelegt, um den erwünschten Reaktionsfortschritt zu erzielen. Zur Steuerung der Reaktionstemperatur, vorzugsweise einer sanften Erhöhung um 2 bis 10 °C je Schale, ist jede Schale mit Heizwendeln ausgestattet.

Aus der Anordnung ergibt sich, daß das Reaktionsgas im Gleichstrom mit dem Produktfluß geführt wird, wobei das Gas durch die Reaktionsmasse perlt und dort einerseits für eine optimale Durchmischung sorgt, andererseits wegen des Druckabfalls bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung seine Sättigungsgrenze nicht erreicht und dadurch aufnahmefähig bleibt für sich neubildendes Reaktionsgas (Schleppeffekt). Ein weiterer wichtiger Effekt der beschriebenen Fallstromkaskade ist, daß die anfänglich noch vorhandenen niedrigsiedenden kurzkettigen Oligomere des Produkts mit dem Reaktionsgas in die Reaktionsmasse zurückgeführt werden und dort weiter an der Reaktion teilnehmen. Weiter fördert die Blasenbildung durch das Einleiten des Gases in die Reaktionsmasse, durch zusätzliche Oberflächenbildung und Kontakt mit dem gasförmigen Diol

die Geschwindigkeit der Reaktion.

5 Dieses ist beispielsweise bei Rührkaskaden nicht gegeben und verringert damit die Ausbeute und verursacht Störungen in den nachfolgenden Kondensatoren und Vakuumeinrichtungen.

10 Sofern zur Einmischung von zusätzlichen Additiven oder Diol erforderlich, kann in der letzten Schale ein schräg angestellter Rührer (10) angeordnet werden, der die Dampfblasendurchmischung unterstützt.

15 Die Reaktionsmasse wird im weiteren durch eine geeignete Zuführung zur erneuten Entspannung in einer hydrozyklonähnlich ausgebildeten Anordnung gebracht, die wie die vorherigen Schalen mit Heizwendeln zur Temperaturnachführung ausgestattet ist. Die Gas-/Flüssigtrennung erfolgt an der Oberfläche, wobei durch geeignete Schikanen sichergestellt ist, daß die
20 Reaktionsmasse über den gezackten Außenrand der Schale gleichmäßig abläuft, unbeeinflußt von sich bildenden Reaktionsgasblasen. Die an der Peripherie ablaufende Reaktionsmasse wird auf einem Rohrboden - ebenfalls auf dessen Peripherie - aufgefangen und verteilt sich unter Zuhilfenahme von sogen. "Gassen"
25 gleichmäßig auf dem Boden.

30 Der Rohrboden ist Teil eines Gerad-Rohrbündels (9), das gleichzeitig der Filmbildung an den inneren Rohrflächen und dem Wärmetausch dient. Jedem Rohr im Bündel ist ein Einlaufzylinder (11) zugeordnet. Dieser ist mit einer Reihe nichtaxialer, überlappender Schlitzte mit einer besonders abgeglichenen Geometrie an seiner Peripherie ausgeführt. Die Geometrie ist so
35 festgelegt, daß

- ein Mindestniveau für alle Rohre zur gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung eingehalten wird,
- für ein bestimmtes Viskositätsspektrum nur geringe Niveaudifferenzen auftreten,
- Durchsatzänderungen eine proportionale Niveauänderung bewirken und die innere Rohrfläche über die gesamte Rohrlänge gleichmäßig benetzt wird,
- die obere Kante der Einlaufzylinder (11) als Notüberlauf dient und mit einer gezackten Krone ausgerüstet ist.

Der Rohrdurchmesser wird so gewählt, daß er größer als die größtmöglich entstehende Reaktionsgasblase ist. Der Reaktionsdampf wird im Gleichstrom mit dem herablaufenden Produktfilm geführt. Das Verhältnis Rohrlänge zu Rohrdurchmesser soll zwischen 10 und 25 liegen und die Oberfläche der Fallfilmrohre muß der Benetzbarkeit des Produktes angepaßt sein. Das Produkt tritt als Film und/oder Strähnen an der Unterseite der Fallfilmrohre aus, wird durch konische Sammlerbleche, die den Gasstrom hindurchlassen, zusammengeführt und einer zweiten Fallfilmreaktionszone an der Peripherie zugeführt. Diese ist prinzipiell gleich gestaltet wie die erste Zone, berücksichtigt aber die erhöhten Viskositäten durch entsprechende Maßnahmen an den Einlaufzylindern (11), Verteilung der Rohre und Länge des Moduls.

Unterhalb des Moduls befindet sich eine Vorrichtung zur Zusammenführung der Schmelze, die im Zentrum ein Zentralrohr für die Durchführung der Reaktionsgase und das Produkt enthält. Das an der Vorrichtung vorzugsweise an der Wandung, ablaufende Produkt wird

durch eine Spoilereinrichtung (12) vom Gasstrom getrennt, der umgelenkt und im Gasraum des integrierten Vorpolymersammlers abgeführt wird. Das gesammelte Vorpolymer wird nach einer Beruhigungs- und Nachreaktionszeit von 5 bis 15 Minuten über ein zentrales Rohr aus dem Sammler ausgetragen und kann nun einer Weiterbehandlung, z.B. einer Granulierung mit nachfolgender Festphasennachkondensation oder einer Schmelzphasennachkondensation unterzogen werden.

5 Für bestimmte Produkte ist die Möglichkeit vorgesehen einen Teilstrom des Vorpolymers in das untere Fallfilmmodul zurückzuführen und mit dem Vorprodukt aus dem oberen Fallfilmmodul zu mischen, so daß auf einfache Weise die Reaktionszeit vorteilhaft verlängert werden kann.

Die Außenhülle des Reaktors ist mit einem Heizmantel ausgestattet der vorzugsweise für die Beheizung als aktive Isolation, mit einem synthetischen Wärmeträgerdampf vorgesehen ist. Das für die Reaktion erforderliche Temperaturprofil wird mit Hilfe der inneren Heizflächen zonenweise im wesentlichen mit einem flüssigen Wärmeträgeröl erzeugt. Die Reaktionsgase aus den verschiedenen Zonen werden durch übliche Einrichtungen wie Kondensatoren, Kolonnen und Vakuumssystemen abgeführt, wobei im wesentlichen das Diol mit geringen Oligomeranteilen in den Prozess zurückgeführt wird.

30 Fig. 2 zeigt eine weitere Variante des Turmreaktors (1), die die wesentlichen Elemente wie in Fig. 1 aufweist.

35 Allerdings wird bei dieser Variante des Turmreaktors anstelle des Druckhalteventils und der statischen Mischelemente eine spezielle Mischpumpe verwendet.

Ebenso wird bei dieser Variante auf die Verwendung eines schräg angestellten Rührers zur Einmischung zusätzlicher Additive und Diöle verzichtet.

5 **Beispiel 1**

1. Eine auf 20-90 °C temperierte Paste aus den Reaktanten PTA und Diol oder das flüssige Carboxyester und Diol mit einer Temperatur von 150 °C bei Molverhältnissen zwischen 0,8 und 1,8 werden in eine erste Kammer injiziert mit der existierenden Monomer/Vorpolymerisat-Reaktionsmasse im Wärmetauscher mit aus dem Hydrozyklon rezirkulierten Produkt und mindestens einem Katalysator intensiv vermischt.

15 2. Entgasung durch Entfernung der Nebenprodukte in einer Größenordnung zwischen 30 und 90% vorzugsweise 40 und 60% "in situ" während des Durchganges durch den Wärmeaustauscher, der die Reaktionsdämpfe in den Hydrozyklon führt über einen 'Schornstein'-Kanal (Gas/Flüssigkeit-Trennung).

20 3. Die Reaktionsmasse wird weiter entgast in einen verbundenen Hydrozyklon bei Drücken zwischen 500 bis 3000 hPa.

25 4. Einspritzen eines Trägergases am Boden des Hydrozyklons für eine weiter verbesserte Entfernung von Nebenprodukten. Als Trägergas kann jedes inerte Medium oder eines der gereinigten gasförmigen Nebenprodukte (überhitzt) eingesetzt werden.

30 5. Überführen der Reaktionsmasse durch ein unter Druck stehendes Rohr und gleichzeitiges Zufügen von Teilen des Diols zu der Masse in Mengen zwischen 0,03 bis 0,5 mol/mol Säure bzw. Dimethylester, vorzugswei-

se zwischen 0,1 und 0,3 mol/mol Säure bzw. Dimethylester, um eine sofortige Reduktion der Carboxylgruppen oder einen Austausch von Ester-Endgruppen zwischen 20-80%, vorzugsweise 40-60% der im Hydrozyklon vorhandenen Säure oder Ester-Endgruppen zu erzielen.

6. Überführung der Reaktionsmasse in eine erste Schale um die zuvor gebildeten Nebenprodukte zu entfernen und die Reaktionsmasse mittels des Heizmantels des unter Druck stehenden Rohrs in dem Behälter wieder aufzuheizen.

7. Das Produkt wird durch mindestens zwei oder eine Mehrzahl von dampfgerührten integrierten Schalen mit einer Verweilzeit zwischen 5 und 15 min geführt, wobei die Temperatur stetig in Schritten von 1 bis 20°C erhöht und der Druck stetig um 5 bis 50 hPa pro Schale verringert wird. Die durch Fortsetzung der Reaktion erzeugten Dämpfe sind in einem nichtgesättigten gasförmigen Zustand und werden unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche der folgenden Schale eingeführt, während das Produkt flüssigkeitsdicht in den folgenden Behälter einfließt. Die Dämpfe fördern das Entfernen der Reaktionsseitenprodukte durch intensive Vermischung mit dem Primärprodukt. Zusätzlich kann getrocknetes Inertgas oder Prozeßgas in die erste Schale eingelassen werden, um weiter den Reaktionsfortschritt durch Sättigung von Dampf und Gas zu verbessern. Der erhältliche Reaktionsfortschritt liegt zwischen 10 und 40% für die simultanen Reaktionen zwischen Carboxyl und Hydroxylgruppen ebenso wie Esterendgruppen.

8. Das Produkt wird in einen weiteren Flashbehälter überführt, in dem ein um 1/5 bis 1/50 geringerer Druck als im letzten dampfgerührten Behälter herrscht

und die Reaktionstemperatur wird um 2 bis 20 °C erhöht. Die resultierenden Polyester besitzen eine Kettenlänge von 5-20, vorzugsweise zwischen 10 und 15 Wiederholeinheiten bei einem Umsatz von mehr als 99,5%.

9. Fließenlassen des Polyesters durch mindestens ein hoch oberflächenaktives Rohrfeld, in dem jede Produktteilmenge gleichmäßig der Temperatur und Oberfläche ausgesetzt wird, woraus ein Vorpolymer resultiert, das vorzugsweise zwischen 20 und 35 Wiederholeinheiten und einem Umsatz von 99,8% aufweist. Die überhitzten Reaktionsgase werden im Gleichstrom mit den Polymerfilmen nach unten geführt und absorbieren jedes neu auftretende gasförmige Nebenprodukt der Polymerfilme. Diese Anordnung ermöglicht eine Durchführung des Verfahrens zu den obigen Bedingungen in einem Zeitraum zwischen 5 und 30, vorzugsweise 8 und 16 min.

10. Zum Ausgleich der molekularen Verteilung verweilt das Produkt zwischen 2 und 10 min im System.

11. Das Polymer wird in einen Polykondensationsreaktor überführt, in dem ein PG von 80-150 erreicht wird. Ein geeigneter Reaktor wird beispielsweise in der US 5,779,986 und der EP 0 719 582 beschrieben.

12. Alternativ kann das nach 2 bis 10 min abgepumpte Produkt zu einem Granulat verarbeitet werden, das dann weiter im festen Zustand wärmebehandelt werden kann, um ein Polymer mit einem PG von 90- 200 zu erhalten.

Sowohl Polymere hergestellt nach Punkt 1-11 als auch Punkt 1-10 und Punkt 12 sind hervorragend geeignet

für faserbildende Prozesse, als Harz für Flaschenanwendungen, insbesondere für "stille Wässer" sowie für die filmbildende und technische Kunststoffanwendung.

- 5 Sie fallen u.a. auf durch einen um bis zu 2,5 Punkte verbesserten Gelbgrad gemessen gemäß CIELAB(b*-Wert) und in einem bis zu 5 Punkte verbesserten Weißgrad (L*-Wert).
- 10 Diese Analysen deuten u.a. darauf hin, daß es sich gegenüber den in bisher üblichen Verfahren und Ausrüstungen hergestellten Polymeren um Polyester von hoher Reinheit handelt.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung stellen deshalb gegenüber dem Stand der Technik ein neues und in seinen Merkmalen fortschrittliches Konzept dar.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
hochmolekularem Polyester durch Veresterung von
Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter Bildung eines Vorpolymers und dessen Polykondensation zum hochmolekularen Polyester,
10 dadurch gekennzeichnet, daß man
- a1) eine Paste und/oder eine Aufschlämmung der
Dicarbonsäure und des Diols herstellt, wo-
15 bei ein Molverhältnis von Diol zur Dicarbonsäure von 0,8 bis 1,8, eine Temperatur von 20 bis 90° und ein Druck zwischen 0,1 bis 1,0 bar eingehalten wird, oder
- a2) den Dicarbonsäureester aufschmilzt und diesen zusammen mit dem Diol im Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäureester von 1,2 bis 1,8 bei einer Temperatur von 145 bis 165° vermischt,
20
- b) die Produkte aus a1) und/oder a2) kontinuierlich einem Turmreaktor zuführt und im Turmreaktor kontinuierlich, simultan und unterbrechungslos eine Veresterung und/oder Umesterung bis zur Vorkondensation durchführt, wobei folgende Bedingungen eingehalten werden:
25
- b1) die Produkte aus a1) und/oder a2) werden einer Behandlung bei einer Temperatur von 170 bis 270 °C und einem Druck von 0,3 bis
30

- 5 3 bar unterzogen, wobei in diesem ersten Reaktionsschritt eine Teilmenge des Katalysators zugeführt und die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden,
- 10 b2) das Produkt des Reaktionsschritts b1) wird kontinuierlich in eine Rohrstrecke überführt und bei einem Druck von 1 bis 10 bar und 200 bis 280 °C gehalten, wobei in diesem Reaktionsschritt 0,03 bis 0,3 Mol Diol zugeführt werden,
- 15 b3) das Produkt des Reaktionsschritts b2) wird kontinuierlich in eine weitere Zone überführt, bei der sich selbsttätig reduzierende Drücke im Bereich von 0,2 bis 1 bar und selbsttätig erhöhende Temperaturen von 230 bis 280 °C eingehalten werden, wobei in die dritte Zone 0,02 bis 0,2 Mol Diol und eine Teilmenge des Katalysators zugeführt wird.
- 20 b4) das Produkt aus Reaktionsschritt b3) wird einer weiteren Reaktion bei 0,01 bis 0,1 bar und 240 bis 280 °C unterzogen, und
- 25 b5) die Reaktionsprodukte Wasser bzw. Methanol, Nebenprodukte und überschüssiges Diol aus den Reaktionsschritten b1) und b3) bis b5) werden entfernt und das Diol nach Reinigung für die einzelnen Reaktionsschritte wieder zurückgeführt,
- 30 c1) das erhaltene Vorpolymer aus b4) in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen von 240 bis 290 °C und Drücken von 0,0002 bis 0,003 bar kontinuierlich polykondensiert oder

5 c2) das erhaltene Vorpolymer einfriert, zu Pellets verarbeitet und einer Nachkondensation in fester Phase bei Temperaturen zwischen 160 und 230 °C unter konditioniertem Inertgas unterzieht.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Reaktionsschritt b1) entstehenden gasförmigen Nebenprodukte und überschüssiges Diol mittels eines Hydrozyklons in statu nascendi abgetrennt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterstützung der Abtrennung zusätzlich durch den Boden ein Inertgas und/oder ein überhitztes Prozeßgas geleitet wird.
- 15 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionsschritt b1) bei der Umesterung eine Temperatur von 170 bis 200 °C und ein Druck zwischen 0,3 bis 1 bar eingehalten wird.
- 20 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionsschritt b1) bei der Veresterung eine Temperatur von 200 bis 270 °C und ein Druck zwischen 0,3 bis 3 bar eingehalten wird.
- 25 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umesterung der Druck in Reaktionsschritt b2) im Bereich von 2 bis 5 bar, die Verweilzeit zwischen 1 und 5 min sowie die Temperatur im Bereich von
- 30 200 bis 240 °C und bevorzugt zwischen 210 bis 230 °C liegt.

- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Veresterung der Druck in Reaktionsschritt b2) im Bereich von 2 bis 6 bar, die Verweilzeit zwischen 1 und 4 min sowie die Temperatur im Bereich von 220 bis 280 °C und bevorzugt zwischen 230 bis 270 °C liegt.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umesterung in Reaktionsschritt b3) eine Temperatur von 220 bis 260 °C eingehalten wird.
- 15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Veresterung in Reaktionsschritt b3) eine Temperatur von 230 bis 280 °C eingehalten wird.
- 20 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionsschritt b3) das aus Reaktionsschritt b2) kontinuierlich zugeführte Reaktionsprodukt über eine Fallstromkaskade geführt wird, wobei sich ein um 20 bis 60 mbar fallender Druck und eine um 5 bis 20 °C steigende Temperatur je Kammer einstellt, wodurch ein Vorkondensat mit 5-20 Wiederholungseinheiten und einem Umsatz von 98,5 bis 99,5 % bei der Umesterung bzw. einem Umsatz von 97 bis 99,5 % bei der Veresterung entsteht.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum gebildeten Prozeßgas ein Inertgas und/oder ein weiteres überhitztes Prozeßgas zur Unterstützung der Abtrennung der Nebenprodukte in mindestens die erste Schale unter die Reaktionsmassenoberfläche geführt wird.
- 30

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in den einzelnen Schalen im Bereich von 5-15 min liegt.
- 5 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produktzufuhr in den Schalen zentral erfolgt und das Produkt am Außenrand der Schale gleichmäßig verteilt über die Außenwand abläuft zur beschleunigten Entgasung und danach wieder zentral zusammengeführt wird.
- 10 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsschritt b4), die als Fallfilm-Reaktionszone ausgebildet ist, die Reaktion bevorzugt bei 245 bis 270 °C und 0,01 bis 0,05 bar mit einer Verweilzeit von 4 bis 30 min weitergeführt wird, wobei ein Vorkondensat mit 10-40 Wiederholungseinheiten und einem Umsatz von 99,8 % entsteht.
- 15 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt nach Verlassen der einen oder mehrerer Fallfilmzonen b4) durch einen beheizten Konus zusammengeführt wird und in seinem zentralen Bereich mittels Spoiler eine Gas-Flüssigtrennung
- 20 vorgenommen wird.
- 25 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diol 1,4-Butandiol verwendet.
- 30 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dicarbonsäure Terephthalsäure verwendet.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Di-carbonsäureester Dimethylterephthalat (DMT) verwendet.
- 5 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Antimon-, Germanium-, Zinn- und/oder Titanmetall oder organische Verbindungen hiervon, auch in poröser Trägersubstanz, verwendet werden.
- 10 20. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, umfassend mindestens einen Rührapparat, Reaktionszonen für die gleichzeitige Veresterung und/oder Umesterung sowie Vorkondensation ebenso wie mindestens einen Polykondensationsreaktor für Fest- und/oder Flüssigphase, wobei die einzelnen Reaktionszonen miteinander verbunden sind,
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen in einem Turmreaktor (1) vereinigt und mindestens mit einem Reaktor für die Polykondensation verbunden sind, wobei der mindestens eine Turmreaktor wie folgt aufgebaut ist:
- 20
- 25 - Im unteren Drittel ist der Turmreaktor (1) in Form eines Hydrozyklons (2) mit anhängendem Wärmetauscher (5) ausgebildet und weist eine Zuführung (3) für die Paste, Aufschlammung und/oder flüssiges Rohstoff-
- 30 gemisch auf,
- der Hydrozyklon (2) ist über eine Druckleitung mit der Kopfseite des Turmreaktors (1) verbunden;

- die Kopfseite des Turmreaktors (1) ist im oberen Drittel in Form einer Fallstromkaskade (7) ausgebildet;
 - die Kaskade (7) steht über eine Leitung mit dem mittleren Teil des Turmreaktors in Verbindung der in Form einer ein- oder mehrstufigen Fallfilmzone (9) mit Vorentspannung (8) ausgebildet ist.
- 5
- 10 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrozyklon (2) einen Brüdenstutzen aufweist und im unteren Teil des Turmreaktors mit einem Wärmeaustauscher (5) verbunden ist, so daß das Produkt im natürlichen oder erzwungenen Kreislauf über den Wärmeaustauscher
- 15 (5) in den Hydrozyklon (2) geführt werden kann.
22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeaustauscher (5) einen separaten Gaskamin (6) aufweist, der in einen oberen Teil des Zyklons (2) führt.
- 20 23. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Kaskade (7) mindestens zwei Schalen, bevorzugt vier Reaktionsschalen aufweist.
- 25 24. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat (10) integriert ist.
- 30 25. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckleitung (4) als Doppelmantelleitung ausgebildet ist, die sich im Inneren der ersten Kopfkaskade als Heizwendel fortsetzt.

- 5 26. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckleitung (4) mit einem Volumenförderer und statischen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet ist.
27. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrozyklon einen Inert-Gaseintritt in seinem konischen Bereich besitzt.
- 10 28. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Kopfkaskaden im Brüdenbereich einen Inert-Gaseintritt besitzt.
- 15 29. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Vor-
entspannungszone (8) zum Fallfilmteil die Form eines Hydrozyklons hat.
- 20 30. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Vor-
entspannungszone mit mindestens einer weiteren Druckreduzierkammer ausgestattet ist.
31. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Fallfilmzone (9) ein Rohrfeld aufweist.
- 25 32. Vorrichtung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß jedem Rohr der Rohrfelder ein Ein-
laufzylinder (11) zugeordnet ist, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseiten sicherstellt, wobei dieser
- 30 - mit überlappenden, nicht-axialen Schlitzen am Umfang ausgestattet ist,

- aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird
 - und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt,
 - die Schlitzte so ausgebildet sind, daß Viskositätsunterschiede keine Änderung der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.
33. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 30 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Fallfilmrohre so bemessen ist und die inneren Oberflächen eine Struktur aufweisen, daß eine totale Benetzung in Abhängigkeit der Produktviskosität erfolgt ($L:D \geq 10 \leq 25$).
34. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Fallfilmrohre größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase gewählt wird und daß die Reaktionsbrüden im Gleichstrom mit dem abwärtsfließenden Produkt geführt werden.
35. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase und/oder Fremdgas von Reaktionszone zu Reaktionszone im Gleichstrom mittels abgetauchten Zuführungen durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet werden.
36. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung

mit organischem Heizmedium in Dampfform ausgerüstet ist.

- 5 37. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß alle Wärmetauschnflächen in den einzelnen Zonen für flüssigen Wärmeträger zur prozeßrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet sind.

Fig. 1

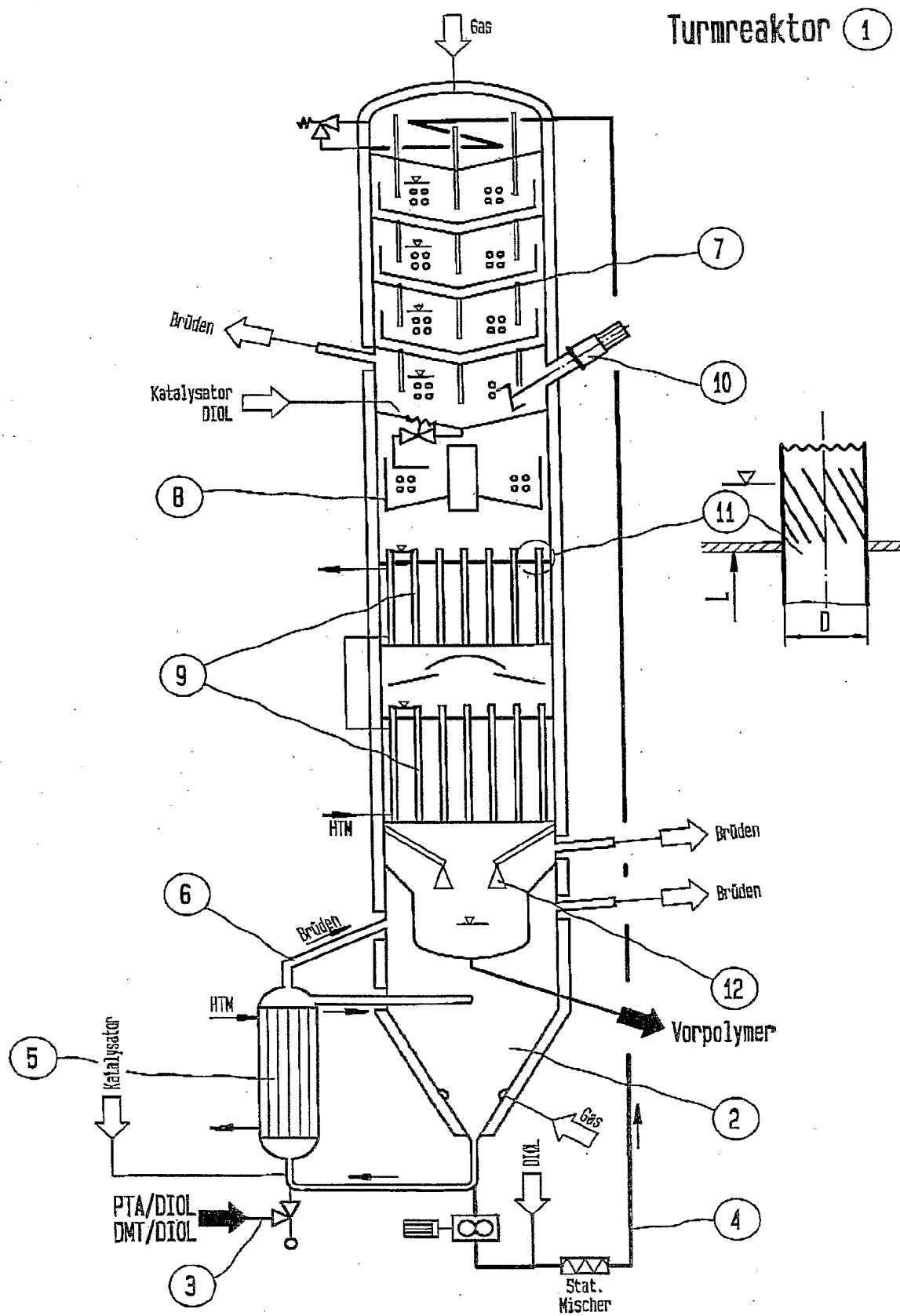
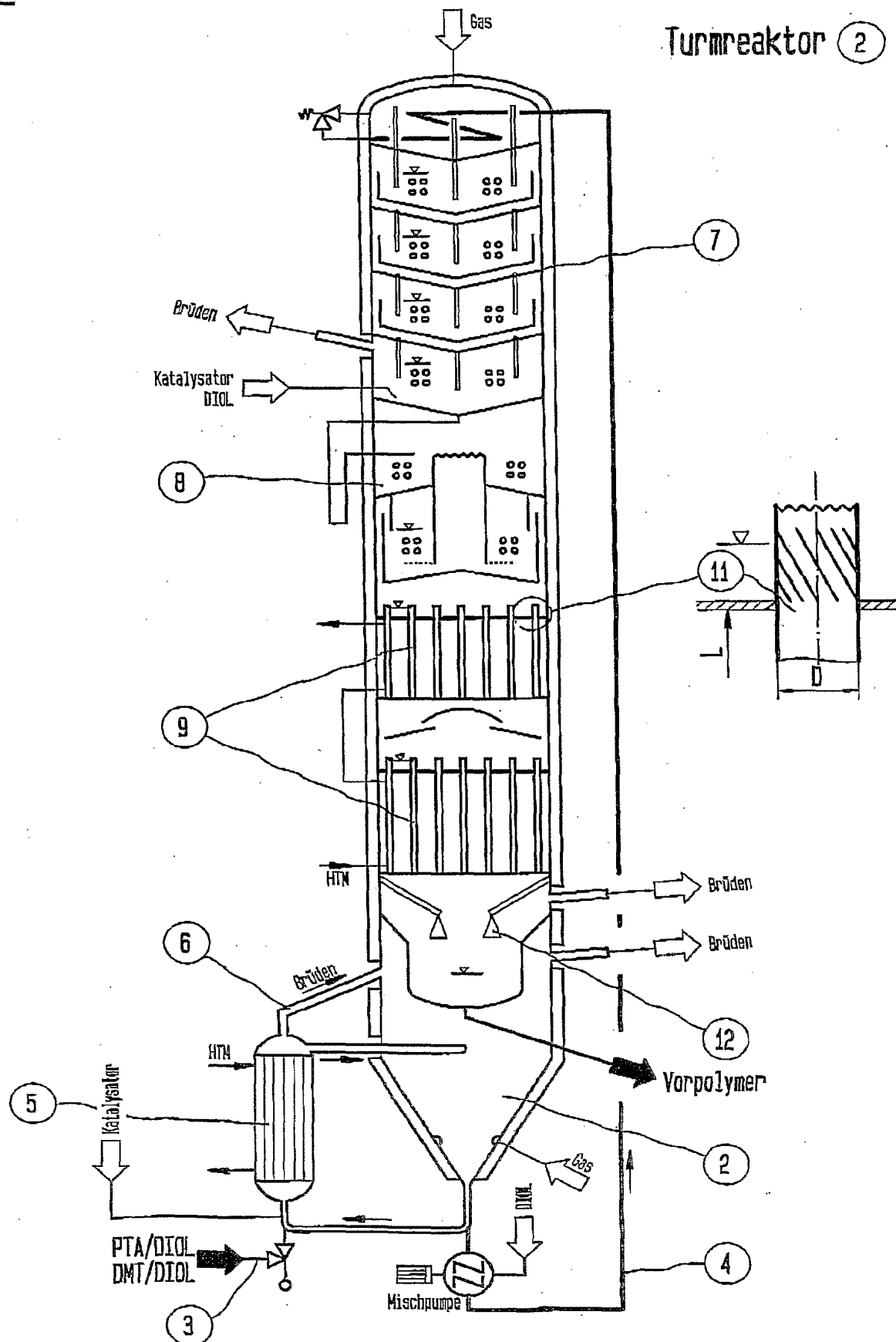


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 B01J10/00 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 289 895 A (THEWALT KLAUS ET AL) 15 September 1981 (1981-09-15)	1-6, 8, 18, 19
Y	column 2, line 1 - column 3, line 14; claims 1-13	10, 11
A		20-37
Y	US 3 676 485 A (VOIGHT FREDERICK W JR ET AL) 11 July 1972 (1972-07-11) column 3, line 26 - line 36	10, 11
A	US 3 644 096 A (LEWIS ALAN E ET AL) 22 February 1972 (1972-02-22)	
A	US 3 329 410 A (HORST ROTHERT) 4 July 1967 (1967-07-04)	
A	GB 832 088 A (GLANZSTOFF AG) 6 April 1960 (1960-04-06)	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2003

Date of mailing of the international search report

05/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/12564

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 545 487 A (BEMBERG SPA) 8 November 1968 (1968-11-08) ----	
A	US 4 382 139 A (KAPTEINA FRIEDHELM ET AL) 3 May 1983 (1983-05-03) ----	
A	US 5 372 790 A (MCCOY DAVID D ET AL) 13 December 1994 (1994-12-13) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12564

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4289895	A	15-09-1981	DE 2504258 A1 BE 838082 A1 BR 7600602 A CA 1072978 A1 DD 125351 A5 FR 2299309 A1 GB 1512173 A IN 144931 A1 IT 1053477 B JP 51101945 A NL 7600976 A PL 101877 B1 RO 71012 A1 SU 665796 A3 TR 19121 A	05-08-1976 14-05-1976 31-08-1976 04-03-1980 13-04-1977 27-08-1976 24-05-1978 29-07-1978 31-08-1981 08-09-1976 03-08-1976 28-02-1979 26-06-1981 30-05-1979 01-07-1978
US 3676485	A	11-07-1972	DE 1940851 A1 FR 2015510 A5 JP 50022027 B NL 6912284 A	19-02-1970 30-04-1970 28-07-1975 16-02-1970
US 3644096	A	22-02-1972	NONE	
US 3329410	A	04-07-1967	AT 309080 B	10-08-1973
GB 832088	A	06-04-1960	DE 1207083 B BE 553307 A CH 353174 A FR 1163791 A NL 108542 C US 2973341 A	16-12-1965 31-03-1961 30-09-1958 28-02-1961
FR 1545487	A	08-11-1968	NL 6716226 A	31-05-1968
US 4382139	A	03-05-1983	DE 3047474 A1 BE 891463 A1 GB 2089361 A , B IT 1144943 B JP 57121029 A NL 8105298 A	08-07-1982 31-03-1982 23-06-1982 29-10-1986 28-07-1982 16-07-1982
US 5372790	A	13-12-1994	AT 111769 T AU 649052 B2 AU 8119691 A BR 9103138 A CA 2047417 A1 DE 69104153 D1 DE 69104153 T2 DK 467278 T3 EP 0467278 A1 ES 2061128 T3 JP 3362052 B2 JP 4227052 A MX 9100296 A1 PT 98384 A US 5310955 A	15-10-1994 12-05-1994 23-01-1992 05-05-1992 21-01-1992 27-10-1994 19-01-1995 20-02-1995 22-01-1992 01-12-1994 07-01-2003 17-08-1992 28-02-1992 31-01-1994 10-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12564

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G63/78 B01J10/00 B01J19/18		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 289 895 A (THEWALT KLAUS ET AL) 15. September 1981 (1981-09-15)	1-6, 8, 18, 19
Y	Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 14; Ansprüche 1-13	10, 11
A	----	20-37
Y	US 3 676 485 A (VOIGHT FREDERICK W JR ET AL) 11. Juli 1972 (1972-07-11)	10, 11
A	Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 36 ----	
A	US 3 644 096 A (LEWIS ALAN E ET AL) 22. Februar 1972 (1972-02-22)	
A	US 3 329 410 A (HORST ROTHERT) 4. Juli 1967 (1967-07-04)	
A	GB 832 088 A (GLANZSTOFF AG) 6. April 1960 (1960-04-06) ----	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Februar 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 05/03/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12564

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 1 545 487 A (BEMBERG SPA) 8. November 1968 (1968-11-08) ----	
A	US 4 382 139 A (KAPTEINA FRIEDHELM ET AL) 3. Mai 1983 (1983-05-03) ----	
A	US 5 372 790 A (MCCOY DAVID D ET AL) 13. Dezember 1994 (1994-12-13) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12564

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4289895	A	15-09-1981	DE 2504258 A1 05-08-1976
			BE 838082 A1 14-05-1976
			BR 7600602 A 31-08-1976
			CA 1072978 A1 04-03-1980
			DD 125351 A5 13-04-1977
			FR 2299309 A1 27-08-1976
			GB 1512173 A 24-05-1978
			IN 144931 A1 29-07-1978
			IT 1053477 B 31-08-1981
			JP 51101945 A 08-09-1976
			NL 7600976 A 03-08-1976
			PL 101877 B1 28-02-1979
			RO 71012 A1 26-06-1981
			SU 665796 A3 30-05-1979
			TR 19121 A 01-07-1978
US 3676485	A	11-07-1972	DE 1940851 A1 19-02-1970
			FR 2015510 A5 30-04-1970
			JP 50022027 B 28-07-1975
			NL 6912284 A 16-02-1970
US 3644096	A	22-02-1972	KEINE
US 3329410	A	04-07-1967	AT 309080 B 10-08-1973
GB 832088	A	06-04-1960	DE 1207083 B 16-12-1965
			BE 553307 A
			CH 353174 A 31-03-1961
			FR 1163791 A 30-09-1958
			NL 108542 C
			US 2973341 A 28-02-1961
FR 1545487	A	08-11-1968	NL 6716226 A 31-05-1968
US 4382139	A	03-05-1983	DE 3047474 A1 08-07-1982
			BE 891463 A1 31-03-1982
			GB 2089361 A , B 23-06-1982
			IT 1144943 B 29-10-1986
			JP 57121029 A 28-07-1982
			NL 8105298 A 16-07-1982
US 5372790	A	13-12-1994	AT 111769 T 15-10-1994
			AU 649052 B2 12-05-1994
			AU 8119691 A 23-01-1992
			BR 9103138 A 05-05-1992
			CA 2047417 A1 21-01-1992
			DE 69104153 D1 27-10-1994
			DE 69104153 T2 19-01-1995
			DK 467278 T3 20-02-1995
			EP 0467278 A1 22-01-1992
			ES 2061128 T3 01-12-1994
			JP 3362052 B2 07-01-2003
			JP 4227052 A 17-08-1992
			MX 9100296 A1 28-02-1992
			PT 98384 A 31-01-1994
			US 5310955 A 10-05-1994